УДК 539.21:539.1

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СИЛЬНОТОЧНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ПУЧКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

А.П. Суржиков, Т.С. Франгульян, С.А. Гынгазов, Н.Н. Коваль*, В.Н. Девятков*

Томский политехнический университет
*Институт сильноточной электроники СО РАН. г. Томск
E-mail: ghyngazov@tpu.ru

Изучено влияние сильноточного импульсного пучка низкоэнергетических электронов на изменение микротвердости приповерхностных слоев ферритовой керамики. Установлено существование зависимости измеряемой микротвердости от величины нагрузки на индентор за счет упругого восстановления отпечатка (масштабный эффект). Показано, что в зависимости от количества импульсов электронного воздействия измеренное значение микротвердости может как уменьшаться (одноимпульсное облучение), так и возрастать (10 импульсов) по отношению к исходному состоянию образца. Анализ результатов проведен с учетом вклада упругого восстановления отпечатка индентора в эффекты радиационного изменения микротвердости керамики.

В последнее время активно разрабатываются методы поверхностного модифицирования поверхности материалов с использованием источников концентрированных потоков энергии, в частности, сильноточных импульсных пучков низкоэнергетических электронов (СИПНЭ).

Сущность процесса воздействия СИПНЭ на материалы состоит в том, что кинетическая энергия электронного пучка превращается в зоне обработки в тепловую. Т.к. диапазоны изменений мощности и концентрации энергии в импульсе пучка велики, то практически возможно получение всех видов термического воздействия на приповерхностные слои твердого тела: нагрев до заданных температур, плавление и испарение с очень высокими скоростями. Последующее резкое охлаждение обычно сопровождается высокоскоростной кристаллизацией расплава и закалочными явлениями. Обрабатываемый материал при этом испытывает тепловой удар, что приводит к появлению в телах мощной волны механических напряжений.

Возбуждаемые в мишени тепловые поля и волны механических напряжений способны вызывать соответствующие структурно-фазовые превращения в приповерхностных слоях материалов и, в конечном итоге, приводить к изменению их физико-механических свойств.

Экспериментальные исследования по модифицированию структуры и свойств, вызванных действием СИПНЭ на твердое тело, в основном, проведены на металлах и сплавах [1–3]. Полученные результаты однозначно свидетельствует о возможности в достаточно широких пределах управлять микроструктурой, фазовым составом, прочностными свойствами поверхностных слоев металлов и сплавов с помощью СИПНЭ. В результате удалось обнаружить целый ряд позитивных эффектов по модифицированию свойств поверхности, представляющих интерес для практики. При этом отмечался достаточно сложный характер изменения также и объемных свойств металлов [2]. В зависимости от режимов обработки обнаружено формирование многослойной структуры с различной твердостью в отдельных слоях.

Применительно к другим типам материалов подобного рода исследования не проводились. Вместе с тем природа химической связи и структурные особенности твердого тела могут влиять на протекание физических процессов, ответственных за модифицирование. В связи с этим большой интерес представляет изучение эффектов действия СИПНЭ на оксидные керамические структуры, сфера применения которых постоянно расширяется. Данная работа представляет собой первую попытку провести такого рода исследования.

Методика экспериментов

Объектом исследований являлась литий-титановая ферритовая керамика состава $Li_{0,649}Fe_{1,598}Ti_{0,5}Zn_{0,2}Mn_{0,051}O_4$. Заготовки формовались в виде таблеток холодным односторонним прессованием при давлении 150 МПа. Спекание керамики осуществлялось на воздухе в печи сопротивления. После спекания размеры образцов были следующие: диаметр 14 мм, толщина 1,5 мм. Перед электронной обработкой поверхность полировалась до зеркального состояния.

Облучение проводилось на ускорителе SOLO (ИСЭ СО РАН) при давлении 10^{-2} Па одиночными импульсами пучка низкоэнергетических электронов со следующими параметрами: энергия E=15 кэВ, плотность тока в импульсе 12...25 А/см^2, длительность импульса – 50 мкс, частота следования импульсов 1 Гц. Указанным параметрам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_и$=9,5...19,0 Дж/см^2. С учетом значений теплоемкости данной керамики приближенные расчетные значения температуры в момент воздействия импульса могут значительно превышать температуру плавления вещества. Обрабатываемая область на поверхности таблетки имела вид круглого пятна, диаметр которого был меньше диаметра образца и достигал 9 мм. Число импульсов электронного пучка N составляло 1 и 10.

За морфологией поверхности следили методом оптической микроскопии. Измерение микротвердости проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 с. Для статистического анализа на поверхность образцов наносилось порядка 20 отпечатков индентора. Статистическая погрешность измерений не превышала 6...10 %.

Рентгенофазовый анализ осуществлялся на установке ДРОН-4-07 на монохроматированном FeK_α излучении.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. *Необработанная керамика.* При испытании на твердость микровдавливанием важное значение имеет учет возможного влияния на измеряемую характеристику величины нагрузки P на индентор. О существовании такой зависимости сообщается в целом ряде публикаций [4–8]. В связи с этим была проведена серия контрольных экспериментов по определению микротвердости керамики (H_V) при варьировании прикладываемой к индентору нагрузки в пределах 0,3...2,0 Н. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Микротвердость ферритовой керамики, измеренная при различной нагрузке на индентор*

Нагрузка на индентор P, Н	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0
H_V, ГПа, до облучения	9,7	8,7	7,6	6,7	6,4

Данные, приведенные в табл. 1, демонстрируют существование явной и достаточно сильной зависимости значений H_V ферритовой керамики от величины P. Малым нагрузкам соответствуют повышенные значения H_V. В литературе [4–8] описанный эффект, получивший название масштабного, объясняется явлением упругого восстановления отпечатка. При внедрении индентора происходит запасание упругой энергии, которая после снятия нагрузки способна производить работу в прилегающей к отпечатку области, вызывая тем самым релаксацию материала и изменение размера отпечатка.

Учет масштабного эффекта особенно важен при использовании малых нагрузок на индентор в экспериментах с материалами, имеющими высокую твердость (H_V>5 ГПа). Для определения реального влияния упругого восстановления на результаты измерения микротвердости материала можно применить следующий подход.

В работах [7, 9] показано, что для различных веществ справедливым является следующее соотношение, устанавливающее связь между нагрузкой на индентор и сопротивлением материала при его внедрении:

$$P=C_1d+C_2d^2, \qquad (1)$$

где C_1 и C_2 – коэффициенты пропорциональности, d – длина диагонали отпечатка.

Согласно [9], константы C_1 и C_2 в ур. (1) характеризуют упругое восстановление отпечатка и сопротивление деформируемого объема материала, соответственно. Данные коэффициенты определяются путем построения зависимостей P/d от d. Расчетные значения коэффициентов C_1 и C_2 необлученной керамики приведены в табл. 2 (столбец 1).

Таблица 2. *Коэффициенты C_1 и C_2 для ферритовой керамики до и после обработки СИПНЭ с различной плотностью энергии в импульсе*

$W_и$, Дж/см^2	0	9,5	9,5	9,5	14,0	19,0
Число импульсов, N	0	1	1	10	10	10
Расстояние от поверхности, d, мкм	0	15	25	10	10	10
C_1, Н/мм	18,5	7,0	12,2	23,2	27,0	35,4
$C_2 \cdot 10^{-3}$, Н/мм^2	2,3	3,1	2,9	2,8	3,4	2,3

Согласно данным табл. 2, параметр C_1 отличен от нуля для необлученного образца. Следовательно, результаты тестирования на микротвердость облученных образцов керамики должны анализироваться с

учетом масштабного эффекта. При этом по изменению коэффициентов C_1 представляется возможным судить о влиянии электронной обработки на масштабный эффект, а значит и о том, в какой степени он сказывается на измерении микротвердости.

2. *Однократная импульсная электронная обработка.* Прежде всего надо отметить, что облучение одиночным импульсом электронного пучка ($W_и$=9,5 Дж/см^2) ферритов приводило к образованию на поверхности сетки трещин вследствие термоупругих динамических и квазистатических механических напряжений, которые с неизбежностью приводят к развитию высокоскоростных деформаций. В некоторых участках поверхности наблюдались следы эрозии. Остальная часть поверхности сохраняла полированный вид. Кроме того, в результате ее травления выявлялась микроструктура керамики [10].

В свободных от эрозии областях облученных образцов при испытании на микротвердость при нагрузках на индентор, превышающих 0,3 Н, наблюдались сколы и отслоение микроучастков, непосредственно прилегающих к краям отпечатка. В результате края отпечатка были плохо выражены и искажены, а измерения микротвердости H_V при этом становились невозможны. В силу сказанного, непосредственно на поверхности значения H_V удалось определить только при нагрузке на индентор P=0,3 Н, когда действие указанных факторов было исключено. Для указанного случая измеренное значение микротвердости составило H_V=5,7 ГПа. Таким образом, данный режим электронной обработки приводил к значительному снижению расчетной величины H_V. При тех условиях измерения для необлученного образца H_V=9,7 ГПа (табл. 1).

Опыты показывают, что удаление путем шлифовки со стороны облученной поверхности слоев толщиной порядка 15 и 25 мкм сопровождается повышением H_V до значений 7,2 и 7,8 ГПа, соответственно. Полное восстановление значений H_V происходило на расстоянии от облученной поверхности ~60 мкм.

После удаления приповерхностных слоев толщиной более 10 мкм представилось возможным провести опыты по измерению микротвердости при различных нагрузках на индентор, что позволило определить значения коэффициентов C_1 и C_2 (табл. 2, столбцы 2 и 3).

Сравнение этих величин с их значениями для необлученной керамики, свидетельствует о том, после облучения эффект упругого восстановления отпечатка в меньшей степени оказывает влияние на измерение микротвердости. На это явно указывают пониженные значения коэффициента C_1 у обработанной керамики. При этом с увеличением расстояния от поверхности коэффициент C_1 стремится к значениям, типичным для необлученной керамики.

3. *Многократная импульсная электронная обработка.* Воздействие 10-и импульсов электронного пучка приводило к сильной эрозии всей облучаемой поверхности ферритовой керамики. В области падения пучка электронов на керамическую таблетку замечено образование углубления по всей площади облучения. Глубина образованной зоны абляции определялась с помощью профилометра марки 296. Измерения показали, что она зависит от плотности тока пучка электронов. При изменении импульсной плотности тока в пределах 13...19 А/см^2 глубина кратера увеличивалась от 3 до 9 мкм. Очевидно, интенсивный термический нагрев поверхности керамики с помощью используемого сильноточного электронного пучка сопровождался плавлением тонкого поверхностного слоя и активным испарением вещества.

Из-за сильной эрозии поверхности в данном режиме электронной обработки керамики измерения микротвердости оказались невозможными. Поэтому потребовалась повторная ее полировка, что приводило к удалению в облученной зоне слоя толщиной, как минимум, 5...10 мкм. Его толщина превышала пробег электронов с энергией 15 кэВ, который в данном материале составлял около 2 мкм и в пределах которого происходит прямой разогрев вещества за счет выделения энергии в процессе торможения электронов. Поэтому, мы акцентируем внимание на то, что изучаемые в таком эксперименте эффекты действия электронного пучка относятся к среде, лежащей за пределами непосредственно облучаемого слоя. Эта среда подвергается, главным образом, как тепловому воздействию за счет теплопроводности, так и испытывает действие термомеханических напряжений. Данные по относительному изменению микротвердости ферритовой керамики после облучения приведены в табл. 3.

Таблица 3. *Относительное изменение микротвердости $\Delta H/H$ ферритовой керамики после облучения электронным пучком с различной плотностью энергии W в импульсе, %*

P, Н	Плотность энергии в импульсе, Дж/см^2		
	9,5	14,0	19,0
0,3	13	30	52
0,5	7,6	33	78
1,0	4,0	44	50
1,5	4,7	30	38
2,0	5,0	21	23

Эти результаты, свидетельствуют о том, что многократная импульсная электронная обработка способна приводить к увеличению расчетных значений микротвердости в глубинных слоях керамики, превышающих пробег заряженных частиц. Величина этого эффекта растет с повышением плотности энергии в пучке. При этом с ростом нагрузки на индентор, а, следовательно, и глубины его внедрения, изменение микротвердости становится менее значительным.

Первостепенное значение имеет выяснение причины регистрируемых повышенных значений микротвердости после обработки керамики СИПНЭ. Определенную ясность в этом вопросе может внести анализ расчетных коэффициентов C_1 и C_2, значения

которых представлены в табл. 2 (столбцы 4–6). Из приведенных в табл. 2 данных видно, что электронная обработка оказывает наиболее сильное влияние на коэффициент C_1, значение которого возрастает с увеличением $W_и$ почти в 2 раза. При этом тенденция к росту коэффициента C_2 выражена намного слабее. Отсюда следует важный вывод о том, что в качестве одной из причин повышенных расчетных значений микротвердости облученных образцов является более эффективное в сравнении с необлученной керамикой протекание процесса восстановления отпечатка после снятия нагрузки.

Результаты измерений указывают на противоположный характер изменения микротвердости ферритов, а также коэффициента C_1 после однократного и многократного импульсного воздействия. Это свидетельствует о сложном влиянии режимов электронной обработки на состояние приповерхностных слоев. В конечном счете, именно оно определяет характер протекания процессов релаксации деформированной индентором среды после снятия действующей сосредоточенной нагрузки.

Проведенный рентгеноструктурный анализ не выявил после электронной обработки заметных изменений в фазовом составе керамики, которая сохраняла свою шпинельную структуру. Следовательно, изменение коэффициента C_1 после электронной обработки ферритов обусловлено действием других факторов. Восстановление отпечатка в общем случае сложным образом зависит от особенностей деформации и формирования конечного напряженно-деформированного состояния в керамике, возникающего при вдавливании индентора в микрослои. В качестве рабочей гипотезы наиболее вероятным является следующее объяснение. Электронная обработка, в силу ее специфики действия на материал, способна вызывать появление в нем дополнительных внутренних механических напряжений. Есть основание считать, что направленность и величина последних сложным образом зависит от условий обработки (плотности энергии пучка, числа импульсов). На это, в частности, косвенно указывают результаты работы [11], в которой обнаружено образование в стали после электронной обработки градиентной структуры с достаточно сложным распределением твердости по глубине образца. Наличие дополнительных напряжений в среде неизбежно должно сказываться на ее реакцию при внедрении индентора и последующей разгрузке.

Можно предполагать, что в результате облучения 10 импульсами керамического образца в приповерхностных слоях возникают сжимающие напряжения. При микроиндентировании после снятия нагрузки они интенсифицируют протекание релаксационных процессов, приводящих к уменьшению размера отпечатка от индентора, обеспечивая тем самым снижение локальных внутренних напряжений в его окрестности. При расчете микротвердости по восстановленному отпечатку это приводит к завышению ее значений.

При действии единичного импульса электронного пучка складывается иная ситуация, а именно уменьшается влияние масштабного эффекта на результирующее значение микротвердости. Результатом является кажущееся уменьшение микротвердости облученной ферритовой керамики.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что как при одноимпульсном, так и при многоимпульсном облучении прослеживается явная тенденция к росту коэффициента C_2 (исключение составляют данные 6 столбца). Следовательно, оба режима электронной обработки способны приводить к упрочнению керамики. Данный эффект в "чистом виде" обусловлен структурными изменениями материала. Последние, вероятнее всего, вызваны скачкообразным изменением под действием СИПНЭ температуры поверхности и граничащей с ней среды. В результате теплового удара в керамике генерируются мощные волны термических напряжений, вполне достаточные для того, чтобы обеспечить протекание процессов пластической деформации, увеличение плотности дислокаций и твердости керамики.

Выводы

1. Микротвердость ферритовой керамики зависит от величины нагрузки на индентор, что обусловлено явлением упругого восстановления отпечатка.
2. Вклад упругого восстановления отпечатка в эффект радиационного изменения микротвердости ферритовой керамики зависит от количества импульсов электронного воздействия. После одноимпульсной обработки упругое восстановление отпечатка протекает менее эффективно, а после многоимпульсной обработки более эффективно, чем в необлученной керамике.
3. Обработка ферритовой керамики СИПНЭ, независимо от количества импульсов электронного воздействия, приводит к ее упрочнению.

Авторы выражают благодарность А.М. Притулову и Р.У. Усманову за проведение рентгеноструктурных исследований образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Ю.Ф., Кашинская И.С., Лыков С.В., Марков А.Б., Окс Е.М., Ротштейн В.П. Изменения структуры и свойств углеродистых сталей, облученных высокоэнергетичным электронным пучком длительностью 10^{-5}–10^{-4} с // Известия вузов. Физика. – 1995. – Т. 38. – № 10. – С. 42–50.
2. Гнюсов С.Ф., Иванов Ю.Ф., Проскуровский Д.И., Ротштейн В.П. Объемные изменения микротвердости твердого сплава WC-сталь 110Г13 при воздействии низкоэнергетического сильноточного электронного пучка // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – № 20. – С. 54–58.
3. Гнюсов С.Ф., Иванов Ю.Ф., Ротштейн В.П. Поверхностная и объемная модификация мартанцовистой стали низкоэнерге-

тическим сильноточным электронным пучком // Физика и химия обработки материалов. – 2003. – № 1. – С. 16–21.

4. Боярская Ю.С. Деформирование кристаллов при испытании на микротвердость. – Кишинев: Штиинца, 1972. – 235 с.
5. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. Физика процессов микроиндентирования. – Кишинев: Штиинца, 1986. – 293 с.
6. Мотт Б.В. Испытания на микротвердость микровдавливанием. – М.: Металлургиздат, 1960. – 134 с.
7. Осипов В.Н., Гурин В.Н., Деркаченко Л.И., Зимкин И.Н. Анизотропия и масштабный эффект в микротвердости кристаллов сверхпроводящих фаз на основе висмута // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – № 5. – С. 850–853.
8. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д., Казаров Р.Э., Ломидзе И.Д., Ратиани Т.К. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71–74.
9. Frohlich F., Graw P., Grellmann W. Performance and Analysis of Recording Microhardness Tests // Phys. Stat. Sol. (a). – 1977. – V. 42. – № 1. – P. 79–89.
10. Пат. 2243533 РФ. МКИ G01N 1/28, 23/00. Способ выявления микроструктуры керамических материалов / А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Т.С. Франгульян, А.В. Воскресенский. Опубл. 27.12.2004, Бюл. № 36. – 36 с.: ил.
11. Ivanov Yu.F., Kolubaeva Yu.A., Devyatkov V.N., Krysina O.V., Koval N.N., Schaniv P.V. Modification of the Structure and Phase Composition of Structural Steel by a Microsecond E-beam. // Proc. of 7^{th} Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. – Tomsk, 2004. – P. 236–239.

УДК 621.315.612:666.638